

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-110413

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 11-282046

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1999

(72)Inventor : NUMATA KOICHI
TODOROV JANKO MARINOV

(54) MATERIAL FOR POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY AND THE LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material of a positive electrode for a lithium secondary battery which is stable in a charged condition.

SOLUTION: In a crystal composite chalcogen compound of lithium and transition metals (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni), a part of a lattice where lithium exists is substituted by at least one or more kinds of elements selected from among B, Si, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn, and a part of a lattice where the transition metals exist is substituted by at least one or more elements selected among Li, B, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-110413

(P2001-110413A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-282046

(22) 出願日 平成11年10月1日 (1999. 10. 1)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 沼田 幸一

広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料研究所内

(72) 発明者 トドロフ ヤンコ マリノフ

広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充電状態で安定したリチウム二次電池用正極材料。

【解決手段】 リチウムと遷移金属 (T i, V, C r, M n, F e, C o, N i) からなる結晶性複合カルコゲン化合物において、リチウムが存在する格子位置の一部を、B, S i, C a, M g, A l, M n, F e, C o, N i, C u, Z nから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換し、遷移金属が存在する格子位置の一部を、L i, B, M g, A l, M n, F e, C o, N i, C u, Z nから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換したことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni）からなる結晶性複合カルコゲン化合物において、リチウムが存在する格子位置の一部を、B, Si, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換し、遷移金属が存在する格子位置の一部を、Li, B, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換したことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項2】 請求項1に記載の正極材料を用いた正極と、リチウム合金もしくはリチウムを脱・吸蔵できる負極と、非水電解質とから構成されることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池用正極材料及びこれを用いたリチウム二次電池に関し、詳しくは充電状態での安定性の向上したリチウム二次電池用正極材料及びこれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年のパソコンや電話等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩により、それらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも非水電解質二次電池は、小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。非水電解質二次電池の正極材料としては、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）等がある。これらの複合酸化物は、リチウムに対し4V以上の電圧を有していることから、高エネルギー密度を有する電池となる。

【0003】 しかしながら、これらの正極材料を用いてリチウム二次電池を製造した場合、充電状態で電池を保存すると、正極材料が分解して、充分な放電容量が得られないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、充電状態での安定性の向上したリチウム二次電池用正極材料及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 よって、本発明は、リチウムと遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni）からなる結晶性複合カルコゲン化合物において、リチウムが存在する格子位置の一部を、B, Si, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換し、遷移金属が存在する格子位置の一部を、Li, B, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換したことを特徴とするリチ

ウム二次電池用正極材料である。また、本発明は、上記記載の正極材料を用いた正極と、リチウム合金もしくはリチウムを脱・吸蔵できる負極と、非水電解質とから構成されることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、リチウムと遷移金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni）からなる結晶性複合カルコゲン化合物において、リチウムが存在する格子位置の一部を、B, Si, Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換し、遷移金属が存在する格子位置の一部を、Li, B, Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換したことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料である。ここで、例えば結晶性複合カルコゲン化合物の遷移金属がFeの場合は、Feが存在する格子位置の一部を置換する元素はLi, B, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる少なくとも1種以上の元素である。

【0007】 本発明のリチウム二次電池用正極材料は、リチウム原料、遷移金属原料、及びこれらを置換する元素の原料を混合し、焼成して得られる。リチウム原料としては、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）、水酸化リチウム（ LiOH ）等が挙げられる。また、遷移金属原料、及びこれらを置換する元素の原料としては各元素の酸化物が用いられる。

【0008】 これらの原料は、より大きな反応面積を得る為に、原料混合前あるいは後に粉砕することも好ましい。秤量・混合された原料はそのままでも、あるいは造粒して使用してもよい。造粒方法は、湿式でも乾式でもよい。

【0009】 これらの原料を焼成炉内に投入し、600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより、本発明のマンガン酸リチウムが得られる。ここで用いられる焼成炉としては、ロータリーキルン或いは静置炉等が例示される。焼成時間は、均一な反応を得る為1時間以上、好ましくは5～20時間である。ここで合成された結晶性複合カルコゲン化合物は、リチウム二次電池の正極材料として用いられる。

【0010】 ここで、リチウム二次電池に関して、上記正極材料とカーボンブラック等の導電材と、テフロン（商品名：ポリテトラフルオロエチレン）バインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、また、負極にはリチウム合金、またはカーボン等のリチウムを脱・吸蔵できる材料が用いられ、非水系電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）等のリチウム塩をエチレンカーボネート・ジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したもの、あるいはそれらをゲル電解質にしたものが用いられる。

【0011】

【実施例】実施例1

炭酸リチウムと、酸化コバルトと、塩基性炭酸銅と、酸化マグネシウムとを $Li:Co:Cu:Mg=0.95:0.95:0.05:0.05$ となるように秤量し、ボールミルで混合した後、 $850^{\circ}C$ で20時間焼成した。得られた複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される結晶構造を有する単一相からなることをX線回析で確認した。

【0012】また、実施例1で得られた複合酸化物を、アセチレンブラック、テフロンバインダーと混合して正極合剤を作製した。この正極合剤40mgを秤取り、直径12mmのディスク状に成形し、真空下 $200^{\circ}C$ で乾燥後、金属リチウム対極でリチウム二次電池のモデルセルを作製した。これを4.3Vまで充電した後、このモデルセルを解体して正極を取り出し、DME溶媒で洗浄後、乾燥してアルミ缶に封入した。これを熱天秤(DSC)で、昇温過程における正極の分解挙動を調べたところ、分解開始温度は $250^{\circ}C$ と高く、充電状態での安*

* 定性に優れることが分かった。

【0013】比較例1

水酸化リチウムと、水酸化コバルトとを、 $Li:Co=1.0:1.0$ となるように秤量し、ボールミルで混合した後、 $850^{\circ}C$ で20時間焼成した。得られた複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される結晶構造を有する単一相からなることをX線回析で確認した。

【0014】また、比較例1で得られた複合酸化物を、実施例1と同様にして、金属リチウム対極でリチウム二次電池のモデルセルを作製した。これを4.3Vまで充電した後、このモデルセルを解体して正極を取り出し、DME溶媒で洗浄後、乾燥してアルミ缶に封入した。これを熱天秤(DSC)で、昇温過程における正極の分解挙動を調べたところ、分解開始温度は $220^{\circ}C$ であった。

【0015】

【発明の効果】本発明では、充電状態での安定性の向上したリチウム二次電池用正極材料が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AC06
5H003 AA03 BB06 BC01 BC06 BD00
5H014 AA01 EE10 HH00
5H029 AJ04 AK03 AK05 AL06 AM03
AM04 AM05 AM07 DJ16 DJ17
HJ02